

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-102709

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-289570

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1997

(72)Inventor : MATSUO RYUICHI
FUKAYA JUICHI

(30)Priority

Priority number : 09207850 Priority date : 01.08.1997 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is usable as a portable power source, to increase the capacity, and to improve charging/discharging characteristic by forming the active substance or the active substance carrier and the coating film containing the polyester elastomer as the binder on a conductive base body of at least one of a positive electrode or a negative electrode.

SOLUTION: The polyester elastomer is preferably a block copolymer consisting of the aromatic polyester as the hard segment for covering the physical crosslinking and the aliphatic polyester as the soft segment to cover the elastomer characteristic. Other thermoplastic resin, rubber composition, etc., may be mixed in the elastomer, and used as the mixed binder. In particular, the mixture with polyvinylidene fluoride is favorable for making compatible adhesivity, flexibility and electrolytic resistance. The mixing ratio of the polyester elastomer to the polyvinylidene fluoride is preferably 5:95-40:60 by weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102709

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62 Z
4/02		4/02 B
10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-289570

(22) 出願日 平成9年(1997)10月22日

(31) 優先権主張番号 特願平9-207850

(32) 優先日 平9(1997)8月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 深谷 重一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高い非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正電極及び負電極と、非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記正電極又は負電極少なくとも一方が、導電性基体上に、活物質又は活物質担持体と結着剤としてポリエステル系エラストマーを含む塗膜を形成してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正電極及び負電極と、非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記正電極又は負電極少なくとも一方が、導電性基体上に、活物質又は活物質担持体と結着剤としてポリエステル系エラストマーを含有する塗膜を形成してなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 正電極又は負電極を構成する結着剤の少なくとも一方が、ポリエステル系エラストマーとポリフッ化ビニリデンの混合物であって、前記ポリエステル系エラストマーとポリフッ化ビニリデンが重量比5：95～40：60となされていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 ポリエステル系エラストマーが、芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量で充放電特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器の普及に伴い、移動用電源としての電池の需要が急増している。また、このような電池に対する小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求は非常に高い。

【0003】移動用電源として、アルカリマンガン電池のような一次電池は、一回の放電のみの使用であるので、コスト的に不利である。また、繰り返し充放電が可能な二次電池としては、従来、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶系電池が主流であるが、これらの水溶系電池は、充放電特性は優れているが、電池重量やエネルギー密度の点では、携帯型電子機器の移動用電源として充分満足できる特性を有しているとはいえない。

【0004】そこで、二次電池として、リチウム又はリチウム合金を負電極に用いた非水電解質二次電池の研究開発が盛んに行われている。この電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量であるという優れた特長を有している。

【0005】しかし、このようなリチウム又はリチウム合金を負電極に用いた非水電解質二次電池は、充電時に、負電極においてリチウムがデンドライト状に結晶成長し、充放電サイクルの進行に伴い、このデンドライト状の結晶が正電極に到達し、内部短絡に至るという欠点があり、実用化への大きな障害となっていた。

【0006】そこで、このような問題を解決するために、正極活物質であるリチウムの複合酸化物を正電極とし、化学的、物理的方法により、負極活物質であるリチウムを負極活物質担持体である炭素材料に担持させたも

の又は炭素材料自体を負電極とした非水電解質二次電池が注目されている。

【0007】このような非水電解質二次電池においては、予め負電極の炭素材料に担持されている又は負極として作用したとき炭素材料に担持されるリチウム、正電極のリチウムの複合酸化物の結晶構造中に含有されているリチウム、及び、電解液中に溶解しているリチウムのそれぞれが、充電時には、負電極の炭素材料の炭素層間へドープされ、放電時には、炭素層間からアンドープされる。このため、充放電サイクルが進行しても、充電時に、負電極におけるデンドライト状の結晶の析出は見られず、内部短絡を起こしにくく、比較的良好な充放電特性を示す。またエネルギー密度も高く、軽量である。

【0008】携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器は、比較的消費電流が大きいものが多い。そのため、このような携帯型電子機器の移動用電源は、重負荷に耐える必要がある。従って、その電池構造としては、正電極と負電極とを帯状とし、帯状のセパレータを介して、その長さ方向に巻回することによって構成される渦巻式の巻回電極体構造とすることが好ましい。このような構造によれば、電極面積を大きくし、限られた空間内にできるだけ多くの活物質を充填することができるので、重負荷による使用にも耐えることができる。このような構造をとるためには、正電極及び負電極は、可撓性があり、薄膜状である必要がある。

【0009】この方法は、結着剤及び活物質、活物質担持体等を混合した活物質含有スラリーを、金属箔等の電極集電体に塗布し、その後乾燥させて、電極集電体に活物質含有層を形成したものである。このような結着剤として、例えばポリフッ化ビニリデン（特開平4-249860号公報）、ポリグリセリンを主鎖とした三次元架橋体（特開平4-308655号公報）などが提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの非水電解質二次電池は、数百回以上の充放電を繰り返した場合、活物質含有層が充放電により膨張と収縮を繰り返すため、金属箔から剥離したり、電極表面にクラックが発生したりすることにより、容量が低下するので、長期の繰り返し使用は困難であった。

【0011】本発明は上記の問題点を解決し、携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次電池は、正電極及び負電極と、非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記正電極又は負電極少なくとも一方が、導電性基体上に、活物質又は活物質担持体

と結着剤としてポリエステル系エラストマーを含有する塗膜を形成してなるものである。

【0013】本発明において使用される導電性基体は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタン等の金属箔が挙げられる。就中、正電極用としては、ステンレス、アルミニウム、チタン等が、負電極用としては、銅等が好ましい。上記金属箔としては、厚さが、数 μm ～数百 μm のものが好適に用いられる。

【0014】本発明において使用される電極は、上記導電性基体上に、活物質又は活物質担持体と結着剤を含有する塗膜を形成したものである。

【0015】上記活物質は、通常の非水電解質二次電池に用いられているものを用いることができ、正電極用活物質としては、一般式 LiMO_2 （式中、Mは、Co、Ni、Mn及びVからなる群から選択された少なくとも1種を表す）、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （式中、Mは、Co、Ni、Mn及びVからなる群から選択された少なくとも1種を表し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 2$ ）で表される複合酸化物が使用される。

【0016】上記 LiMO_2 で表される複合酸化物としては特に限定されず、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・バナジウム複合酸化物等が挙げられる。さらに $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ で表される複合酸化物としては、リチウム・マンガン・クロム複合酸化物、リチウム・マンガン・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン・クロム複合酸化物などが上げられる。就中、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が好適に用いられる。これらは単独または混合物あるいは固溶体で用いられる。また、これらの複合酸化物に、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維等の導電剤を混合してもよい。

【0017】又、負電極用活物質又は活物質担持体としては、リチウム及びその合金、結晶性又は低結晶性の炭素材料が使用される。

【0018】上記結晶性炭素材料としては、X線回折における(002)面の面間隔が、3.7オングストローム以上のものが好ましい。3.7オングストローム未満であると、リチウムのドーピング量が少なく、炭素の単位重量あたりの電流容量が小さくなる。上記結晶性炭素材料としては特に限定されず、例えば、ピッチコークス、ニードルコークス等のコークス；カーボンファイバー、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。

【0019】上記結晶性炭素材料は、例えば、700～3000℃程度の温度による焼成等の方法により、有機材料を炭素化することにより製造することができる。上記有機材料としては特に限定されず、例えば、フルフリ

ルアルコール又はフルフラールのホモポリマーよりなるフラン樹脂、フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーよりなるフラン樹脂、セルロース、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン等の有機高分子化合物等が挙げられる。これらのうち、フルフリルアルコール又はフルフラールのホモポリマーよりなるフラン樹脂、フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーよりなるフラン樹脂が好適に用いられる。

【0020】また、上記有機材料として、水素原子/炭素原子比が、0.6～0.8である石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入するための酸素架橋を施すことによって、酸素含有量10～20重量%の前駆体を得た後、この前駆体を焼成することによって得られる結晶性炭素材料も好適に用いられる。

【0021】更に、上記有機材料として、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ピリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合環式炭化水素化合物、これらの誘導体；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フラジジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、又は、3員環以上の複素単環化合物が1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と縮合してなる縮合複素環式化合物、これらの誘導体等を用いることもできる。

【0022】上記低結晶性炭素材料としては、易黒鉛化炭素材と難黒鉛化炭素材が挙げられる。易黒鉛化炭素材は、石油・石炭から得られるタールピッチを原料として500～1000℃で熱処理をすると得られる。また、難黒鉛化性材料はフェノール樹脂等の有機化合物を焼成して炭化して得られるもので、炭素網面がランダムに積層した乱層構造を有する。これは熱処理温度を高くしても黒鉛化が進むことはなく、その層間距離は天然黒鉛よりかなり広いものである。

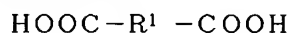
【0023】本発明において使用される結着剤は、正電極又は負電極の塗膜を形成する結着剤の少なくとも一方が、ポリエステル系エラストマーを含有する。

【0024】上記ポリエステル系エラストマーとは、室温でゴム弾性を示す熱可塑性エラストマーの一種であり、例えば、物理的架橋を担うハードセグメントとしての芳香族系ポリエステルとエラストマー特性を担うソフトセグメントとしての脂肪族ポリエステルからなるブロック共重合体であることが好ましい。

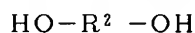
【0025】上記ポリエステル系エラストマーは全構成モノマー中、芳香族モノマーが10～90重量%である

ことが好ましい。上記ポリエステル系エラストマーの数平均分子量は小さすぎると結着力が低下し、大きすぎると塗工時の粘度が高くなり、塗工性が低下するので4,000～500,000が好ましく、さらに好ましくは、6,000～200,000である。

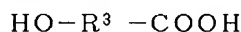
【0026】上記芳香族系ポリエステルを構成するモノマーとしては、以下のものがあげられる。



(R^1 は芳香族環を含む炭素数6～24の炭化水素基)
この芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビ



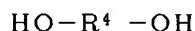
(R^2 は芳香族環を含む炭素数6～24の炭化水素基)
この芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,2-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-ジヒ



(R^3 は芳香族環を含む炭素数6～24の炭化水素基)
この芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸等があげられる。

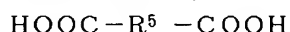
【0030】上記芳香族系ポリエステルを構成するモノマー中の芳香族系モノマーの含有量は20重量%以上であることが好ましい。

【0031】上記脂肪族系ポリエステルを構成するモノ



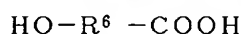
(R^4 は芳香族環を含まない炭素数1～20の炭化水素基)

この脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-



(R^5 は芳香族環を含まない炭素数1～20の炭化水素基)

このジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、



(R^6 は芳香族環を含まない炭素数1～20の炭化水素基)

この脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ヒドロキシ酢酸、乳酸、4-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシペンタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸等があげられる。

【0035】脂肪族ラク톤は次の一般式(7)で示される。

【化1】

① 芳香族ジカルボン酸

② 芳香族ジヒドロキシ化合物

③ 芳香族ヒドロキシカルボン酸

及びこれらの低級アルコールエステルや低級カルボン酸エステル

【0027】① 芳香族ジカルボン酸は次の一般式(1)で示される。

(1)

フェニルジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸等があげられる。

【0028】② 芳香族ジヒドロキシ化合物は次の一般式(2)で示される。

(2)

ドロキシビフェニル、ビスフェノールA等があげられる。

【0029】③ 芳香族ヒドロキシカルボン酸は次の一般式(3)で示される。

(3)

マーとしては、以下のものがあげられる。

④ 脂肪族ジカルボン酸

⑤ 脂肪族ジヒドロキシ化合物

⑥ 脂肪族ヒドロキシカルボン酸

⑦ 脂肪族ラクトン

及びこれらの低級アルコールエステルや低級カルボン酸エステル

【0032】④ 脂肪族ジヒドロキシ化合物は次の一般式(4)で示される。

(4)

ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

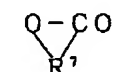
【0033】⑤ 脂肪族ジカルボン酸は次の一般式(5)で示される。

(5)

スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0034】⑥ 脂肪族ヒドロキシカルボン酸は次の一般式(6)で示される。

(6)



(7)

(R^7 は芳香族環を含まない炭素数1～20の炭化水素基)

この脂肪族ラクトンとしては特に限定されず、例えば、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、ω-ウンデカノラクトン、ω-ドデカノラクトン等があげられる。

【0036】上記ポリエステル系エラストマーの製造方法は、まず、重縮合反応により芳香族系ポリエステルを

製造する。

【0037】芳香族系ポリエステルを重縮合する方法は特に限定されないが、たとえば、第1段階として芳香族ジカルボン酸1モルに対し脂肪族ジヒドロキシ化合物1.1～3モルを加え、蒸留塔を備えた反応容器中で150～230℃でエステル化反応を進行させる。反応の進行は蒸留塔から留出する水の量をはかることにより確認できる。第二段階として、重縮合反応を進行させる。重縮合反応は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、180～260℃にて行うことが好ましい。

【0038】上記重縮合反応には、ポリエステルの製造時に一般に使用される触媒を使用してもよい。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；これらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】就中、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、チタン（オキシ）アセチルアセテート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好適に用いられる。

【0040】なお脂肪族系ポリエステルの重合方法は特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族ジカルボン酸1モルに対し脂肪族ジヒドロキシ化合物0.95～3モルを混合し、蒸留塔のついた反応容器中、160～230℃でエステル化反応を行い、反応後期に10mmHg以下に減圧する方法や、脂肪族ラクトンに少量の水やアルコール、カルボン酸等を加え、130～270℃で加熱する方法があげられる。この際、芳香族系ポリエステルの場合と同様の触媒が使用できる。

【0041】本発明に用いる芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 芳香族系ポリエステルの存在下で脂肪族系ポリエステルの重合を行う方法

(2) 芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルのエステル交換反応させる方法

(3) 芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルのイソシアネート化合物やエポキシ化合物で鎖延長させる方法
があげられる。

【0042】芳香族系ポリエステルの存在下で脂肪族系

ポリエステルの重合を行う方法(1)は、特に限定されるものではなく、例えば、上記脂肪族系ラクトンの重合方法において少量の水やアルコール、カルボン酸等の代わりに芳香族系ポリエステルを使用する方法があげられる。

【0043】芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルのエステル交換反応させる方法(2)は、特に限定されるものではなく、例えば、2軸押出機やバンバリーミキサーやプラストミル等の混練機中、180～280℃で熔融混練する方法があげられる。この際、触媒として芳香族系ポリエステルの重合に用いられる触媒を使用できる。

【0044】芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルのイソシアネート化合物やエポキシ化合物で鎖延長させる方法(3)は特に限定されるものではなく、例えば、2軸押出機やバンバリーミキサーやプラストミル等の混練機中、芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルとイソシアネート化合物を180～240℃で熔融混練する方法や、芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルとエポキシ化合物を180～280℃で熔融混練する方法があげられる。

【0045】本発明に使用されるポリエステルエラストマーは、上記のものに限定されず、市販品を使用することができる。上記市販品としては、例えば、ペルブレンSタイプ（東洋紡績社製）等が挙げられる。

【0046】本発明においては、上記ポリエステル系エラストマーに、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等を混合して混合結着剤として使用してもよい。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂等が挙げられる。

【0047】特に、上記ポリエステル系エラストマーと、上記ポリフッ化ビニリデンとの混合物は、接着性、柔軟性と耐電解質性を両立させるのに有利である。その混合割合は、上記ポリエステル系エラストマーと上記ポリフッ化ビニリデンの重量比で5:95～40:60が好ましく、さらに好ましくは、8:92～30:70である。

【0048】上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体(SBR)、水添SBR、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体(EPR)、エチレンープロピレンージエン三次元共重合体(EPDM)、ポリクロロプレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレンーブタジエンーstyrene共重合体(SBS)、スチレンーイソプレンーstyrene共重合体(SIS)、水添SB

S、水添SIS等のスチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0049】又、本発明においては、正電極又は負電極のいずれか一方は、ポリエステル系エラストマー以外の結着剤で形成されてもよい。上記結着剤としては、上記したポリエステル系エラストマーに混合されるものと同様の熱可塑性樹脂、ゴム成分などが使用される。

【0050】本発明において正電極を作製するには、上記正電極用活物質と、上記ポリエステル系エラストマーとを、有機溶剤に分散させてスラリー状にしたものを導電性基体上に塗布、乾燥させる。上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、N-メチルピロリドン、o-クロロフェノール、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等が挙げられる。

【0051】上記正電極用活物質と、上記ポリエステル系エラストマーとの配合比率は、上記正電極用活物質100重量部に対して、ポリエステル系エラストマー1~20重量部が好ましい。1重量部未満であると、上記正電極用活物質を導電性基体に塗布することが困難であり、20重量部を超えると、二次電池としての容量が低下する。

【0052】本発明において正電極を作製するには、上記負電極用活物質又は活物質担持体と、上記ポリエステル系エラストマーとを、有機溶剤に分散させてスラリー状にしたものを金属箔上に塗布、乾燥させる。上記有機溶剤としては正電極に使用したものと同様のものが使用される。

【0053】上記負電極用活物質又は活物質担持体と、上記ポリエステル系エラストマーとの配合比率は、負電極用活物質又は活物質担持体100重量部に対して、ポリエステル系エラストマー1~20重量部が好ましい。1重量部未満であると、上記負電極用活物質又は活物質担持体を導電性基体に塗布することが困難であり、20重量部を超えると、二次電池としての容量が低下する。

【0054】上記上記正電極及び負電極は、シート形、角形、円筒形等の形状とし、本発明の二次電池の電極とすることができる。この場合において、正電極は、セパレーターを介して負電極と対峙させる。

【0055】上記セパレーターは、保液性に優れた材料が用いられる。このようなものとしては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布等が挙げられる。これらは、電解液を含浸させて用いるのが好ましい。

【0056】また、本発明の非水電解質二次電池の電解液としては、有機溶媒に電解質を溶解したものが用いられる。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、カーボネート類、スルホラン類、塩素化炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリ

ル類等が挙げられる。具体例としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。これらは単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0057】上記電解質としては特に限定されず、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBPh_4 、 LiCl 、 LiBr 、 MeSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられる。式中、Phは、フェニル基を表し、Meは、メチル基を表す。

【0058】(作用) 本発明の非水電解質二次電池は、正電極及び負電極と、非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記正電極又は負電極少なくとも一方が、導電性基体上に、活物質又は活物質担持体と結着剤としてポリエステル系エラストマーを含有する塗膜を形成してなるものであるから、上記ポリエステル系エラストマーが、二次電池の電解液に対する耐溶剤性に優れると同時に、正極活物質、負極活物質及び活物質担持体、さらに、導電性基体への接着性が優れている。このために、上記ポリエステル系エラストマーを用いた電極を使用した二次電池は、充放電を繰り返した場合においても、正極活物質、負極活物質等が導電性基体から剥離することがなく、また、電極表面のクラックの発生がないので、高い容量の維持が可能となる。

【0059】更に、上記ポリエステル系エラストマーは、低い弾性率を有し、柔軟性に優れているので、得られる電極は、可とう性があり、形状を自在に設定することができるものとなるそのために、電極の取扱が容易であり、限られた空間にできるだけ多くの負極活物質を充填することができるので、高いエネルギー密度と高容量の二次電池の作製が可能となる。

【0060】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0061】結着剤(A)の合成

芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸100重量部(以下、単に「部」という)、脂肪族ジヒドロキシ化合物として1, 4-ブチレングリコール125部(テレフタル酸1モルに対し2.3モル)、触媒としてテトラ-n-ブトキシチタン1部を減圧可能な蒸留塔と攪拌装置を備えた反応器に供給し、窒素ガス雰囲気中で200℃に加熱した。この温度で1時間保ち、エステル化を行った。エステル化反応の進行の確認は、流出する水分量の計量で行った。エステル化反応進行後、40分間で265℃まで昇温しながら減圧したところ、40分間で1mmHg以下まで減圧された。この状態で90分間重合合

反応を行い、ポリブチレンテレフタレートを合成した。

【0062】得られたポリブチレンテレフタレート100部に ϵ -カプロラクトン200部を供給し、窒素ガス雰囲気中、230℃で90分間重合を行い、室温でゴム弾性を示すポリエステル系エラストマー〔芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体、以下「結着剤(A)」という〕を得た。

【0063】結着剤(B)の合成

結着剤(A)と同様にして合成したポリブチレンテレフタレート100部に脂肪族系ポリエステル(日本ポリウレタン工業社製、商品名「ニッポラン4070」)100部を、減圧ポートを備えた同方向2軸押出機(L/D=42.5)に供給し、減圧下260℃で熔融混練して、エステル交換を行い、室温でゴム弾性を示すポリエステル系エラストマー〔芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体、以下「結着剤(B)」という〕を得た。なお、混練時に同時にカーボンブラックを添加して押出機中に於ける滞留時間を測定したところ、10分であった。

【0064】結着剤(C)の合成

芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸100部、脂肪族ジヒドロキシ化合物として1,4-ブチレングリコール149部(テレフタル酸1モルに対し2.75モル)、アジピン酸22部、触媒としてテトラ-n-ブトキシチタン1.1部を用いたこと以外は、結着剤(A)の合成と同様にしてエステル化を行った。エステル化反応進行後、40分間で265℃まで昇温しながら減圧したところ、50分間で1mmHg以下まで減圧された。この状態で90分間重合反応を行い、芳香族系ポリエステルを合成した。

【0065】得られた芳香族系ポリエステル100部に対し、 ϵ -カプロラクトン66部を供給し、窒素ガス雰囲気中、230℃で90分間重合を行い、室温でゴム弾性を示すポリエステル系エラストマー〔芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体、以下「結着剤(C)」という〕を得た。

【0066】結着剤(D)の合成

芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸30部及びイソフタル酸70部、脂肪族ジヒドロキシ化合物として1,4-ブチレングリコール125部(芳香族ジカルボン酸1モルに対し2.3モル)、触媒としてテトラ-n-ブトキシチタン0.7部を用いたこと以外は結着剤(A)の合成と同様にしてエステル化を行った。エステル化反応進行後、40分間で265℃まで昇温しながら減圧したところ、40分間で1mmHg以下まで減圧された。この状態で70分間重合反応を行い、芳香族系ポリエステルを合成した。

【0067】得られた芳香族系ポリエステル100部に脂肪族系ポリエステル(日本ポリウレタン工業社製、商品名「ニッポラン4070」)150部を、プラストミ

ル(東洋精機社製)に供給して190℃で熔融混練し、さらに、4,4-ジフェニルジイソシアネート12.5部を加えて混練し、鎖延長反応を行い、室温でゴム弾性を示すポリエステル系エラストマー〔芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体、以下「結着剤(D)」という〕を得た。

【0068】結着剤(E)の合成

芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸100部及び2,7,6-ナフタレンジカルボン酸15部、脂肪族ジヒドロキシ化合物として1,4-ブチレングリコール133部(芳香族ジカルボン酸1モルに対し2.2モル)、触媒としてテトラ-n-ブトキシチタン0.7部を用いたこと以外は結着剤(A)の合成と同様にしてエステル化を行った。エステル化反応進行後、40分間で265℃まで昇温しながら減圧したところ、40分間で1mmHg以下まで減圧された。この状態で90分間重合反応を行い、芳香族系ポリエステルを合成した。

【0069】得られた芳香族系ポリエステル100部に ϵ -カプロラクトン233部を供給し、窒素ガス雰囲気中、235℃で150分間重合を行い、室温でゴム弾性を示すポリエステル系エラストマー〔芳香族系ポリエステルと脂肪族系ポリエステルの共重合体、以下「結着剤(E)」という〕を得た。

【0070】数平均分子量の測定

Ⓢ カルボキシル基の定量

得られたポリエステル系エラストマー〔結着剤(A)～(E)〕0.2gを細かく粉碎し、5mリットルの沸騰ベンジルアルコール中で2分間で溶解し、30℃に急冷後、クロロホルム10mリットルを加えた。これに0.01N水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定し、カルボキシル基量を求めた。

【0071】Ⓢ 水酸基の定量

得られたポリエステル系エラストマー〔結着剤(A)～(E)〕1gを細かく粉碎し、180℃のニトロベンゼン5mリットルに溶解させた。これを80℃に冷却し、ブロムアセチルブロマイド0.5mリットルを加え、1時間80℃に保った。次に、室温に冷却してアセトン30mリットルを加え、樹脂成分を沈殿させ、ガラスフィルターで回収し、アセトンで2回洗浄した。回収した樹脂成分を還流冷却器をつけたフラスコに移し、アセトン40mリットルを加え、50℃で10分間保った後、濾過して、アセトンで2回洗浄した。この操作を5回繰り返した。濾過した樹脂成分をエチルエーテルで洗浄し、75℃で乾燥した。この樹脂成分を還流冷却器をつけたフラスコに移し、2N水酸化カリウムのエタノール水溶液(容積比1:10)30mリットルを加え、沸騰水浴上で15分間加水分解を行った。次いで、室温まで冷却し、4N硝酸20mリットルを加えて酸性にし、0.04N硝酸銀水溶液15mリットル、鉄アンモニウムモウバン飽和溶液2mリットルを加えた後、0.025N

チオシアン酸アンモニウム水溶液で滴定し、水酸基量を求めた。

【0072】以上のようにして求めた単位質量当たりのカルボキシル基量及び水酸基量の合計量から全末端基量から、数平均分子量の測定を求めたところ結着剤

(A): 16,000、結着剤(B): 18,000、結着剤(C): 14,000、結着剤(D): 45,000、結着剤(E): 35,000、であった。

【0073】実施例1～8、比較例1、2

得られたポリエステル系エラストマー〔結着剤(A)～(E)〕、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製、品番「KF-1300」、表1中「PVDF」と記す)、ポリブチレンテレフタレート(結着剤(A)合成時に合成したもの; ゴム弾性を示さず、表1中「PBT」と記す)を用いて表1に示した種類の結着剤を作製した。

【0074】正極電極の作製

炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルとを混合し、900℃の空气中で5時間焼成することによって、 LiCoO_2 を得た。

【0075】得られた LiCoO_2 95重量部、導電剤としてグラファイト5重量部、及び、上記のようにして得られた結着剤5重量部を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン100重量部に分散させ、スラリー状塗工液にした。この塗工液を $1\text{cm} \times 5\text{cm} \times 15\mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布、乾燥させ、正電極を作製した。

【0076】炭素材料の作製

出発原料としての石油ピッチに、酸素を含む官能基を10～20重量%導入する酸素架橋をした後、この酸素架橋された前駆体を、不活性ガスの気流中にて100℃で焼成することによって、炭素材料を得た。得られた炭素材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであった。この炭素材料を粉碎し、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の炭素材料の粉末(A)を得た。以下、炭素材料の粉末(B)(市販の天然黒鉛)、炭素材料の粉末(C)(フルフリルアルコール樹脂を不活性ガスの気流中にて1000℃で焼成したもの)とともに、負極電極の作製に供した。

【0077】負極電極の作製

表1に示した種類の炭素材料の粉末100重量部、結着剤5重量部を、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン100重量部に分散させ、スラリー状塗工液にした。この塗工液を $1\text{cm} \times 5\text{cm} \times 15\mu\text{m}$ の銅箔に塗布、乾燥させ、負極電極を作製した。

【0078】電池の作製

上記正電極及び負電極を用い、試験用電池を作製した。このとき、電解液として、プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの等量混合溶媒にリチウム塩の LiPF_6 を1/1(モル比)の割合で溶解した非水電解液を用いた。またセパレーターとしては、微多孔性プロピレンフィルムを用いた。

【0079】評価方法

実施例1～8、比較例1、2で作製した電池を以下の試験に供し、結果を表1に纏めて示した。

【0080】1. 放電容量

作製した電池を、定電圧4.2Vで5時間充電をした後、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で終止電圧2.75Vで放電した。この充放電サイクルを繰り返し、10サイクル目の放電容量を測定した。

【0081】2. 容量維持率

作製した電池を、定電圧4.2Vで5時間充電をした後、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で終止電圧2.75Vで放電した。この充放電サイクルを繰り返し、10サイクル目の放電容量と200サイクル目の放電容量を測定し、200サイクル目の放電容量の10サイクル目の放電容量に対する割合を容量維持率とした。

【0082】3. 塗膜の接着性

作製した各電極を半径0.5mmの半円状の溝が掘られたステンレス製の平板1の上に置き、その上から端部が半径0.3mmの半円状に丸められたステンレス製の平板2を平板2の端部が平板1の溝にはまりこむように押し当てた。その後、金属箔を取り出し、曲げられた部分の最下層膜の接着状態を走査型電子顕微鏡により観察した。接着しているものを○、剥がれたものを×とした。

【0083】

【表1】

	電極	結 着 剤 組 成 (重 量 %)							炭素種類	接着性	放電容量(Ah/kg)	容量維持率(%)
		A	B	C	D	E	PVDF	PBT				
実 施 例	1	正	100	-	-	-	-	-	-	○	139.3	94.1
		負	100	-	-	-	-	-	A	○		
	2	正	25	-	-	-	75	-	-	○	134.3	94.0
		負	25	-	-	-	75	-	A	○		
	3	正	18	-	-	-	82	-	-	○	132.7	92.7
		負	18	-	-	-	82	-	A	○		
	4	正	-	100	-	-	-	-	-	○	133.3	93.5
		負	-	100	-	-	-	-	B	○		
	5	正	-	10	-	-	90	-	-	○	132.1	93.4
		負	-	100	-	-	-	-	B	○		
	6	正	-	-	100	-	-	-	-	○	130.9	92.9
		負	-	-	28	-	72	-	C	○		
	7	正	-	-	-	100	-	-	-	○	131.8	93.7
		負	-	-	-	100	-	-	A	○		
	8	正	-	-	-	100	-	-	-	○	130.0	94.0
		負	-	-	-	100	-	-	A	○		
比 較 例	1	正	-	-	-	-	100	-	-	×	117.9	90.1
		負	-	-	-	-	100	-	A	×		
	2	正	-	-	-	-	-	100	-	×	97.6	6.1
		負	-	-	-	-	-	100	A	×		

【0084】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池は、上述の如き構成とされているので、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高いも

のとなる。従って、携帯型ビデオカメラ、携帯型パソコン、携帯電話、トランシーバー、カメラ、ヘッドホンステレオ、携帯型テレビ等の電子機器の移動用電源として好適に使用することができる。